

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-220239

(43)Date of publication of application : 13.09.1988

(51)Int.Cl.

G03C 1/30

(21)Application number : 62-054577

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 10.03.1987

(72)Inventor : TACHIBANA NORIKI

NAKAGAWA SATOSHI

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING EXCELLENT FILM PROPERTY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the devitrification and the dimensional stability of a hydrophilic colloidal film by incorporating a polymer latex having a vinylsulfone group or a group capable of deriving from vinylsulfone group in the hydrophilic colloidal layer of the titled material.

CONSTITUTION: The polymer latex having the vinylsulfone group or the group capable of deriving from the vinylsulfone group is incorporated in at least one layer of the hydrophilic colloidal layers, in the titled material mounted at least one layer of the hydrophilic colloidal layers on a supporting body subjected to undercoating thereon. Thus, the titled material having the excellent film properties of the hydrophilic colloidal film, especially the excellent dimensional stability and devitrification is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-220239

⑪ Int. Cl.⁴
G 03 C 1/30識別記号 庁内整理番号
7915-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 皮膜物性の優れたハロゲン化銀写真感光材料

⑮ 特 願 昭62-54577

⑯ 出 願 昭62(1987)3月10日

⑰ 発 明 者 立 花 範 幾 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者 仲 川 敏 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 市之瀬 宮夫

明 細 書

1. 発明の名称

皮膜物性の優れたハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

下引きを施した支持体上に少なくとも1層の親水性コロイド膜を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該親水性コロイド膜の少なくとも1層が、ビニルスルホン基又はビニルスルホン基に誘導される基を有するポリマーラテックスを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関し、更に詳しくは、親水性コロイド膜の皮膜物性が改善されたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

〔発明の背景〕

一般に写真用感光材料を製造するために用いられる親水性コロイド膜には、写真感光特性に悪影響を与えないことは勿論のこと、皮膜物性に関し

ても規定の強度が要求される。従って、支持体上にハロゲン化銀乳剤層、中間層、保護層等の親水性コロイド膜を塗設する際に、親水性コロイド膜中にポリマーラテックスを含有させ、形成される親水性コロイド膜の寸度安定性等の皮膜物性を改良する等の各種の試みが行われている。

例えば、米国特許第 2,376,005号等に関連されているビニルアセテートのポリマーラテックス、米国特許第 3,325,286号等に関連されているアルキルアクリレートのポリマーラテックス、特公昭45-5331号等に関連されている α -ブチルアクリレート、エチルアクリレート、スチレン、ブタジエン、酢酸ビニル、アクリロニトリル等のポリマーラテックス、特公昭46-22506号等に関連されているアルキルアクリレート、アクリル酸、スルホアルキルアクリレートのポリマーラテックス、特開昭51-130217号等に関連されている2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のポリマーラテックス等が親水性コロイド膜の皮膜物性の改良のために使用されている。

しかしながら、これらのポリマーラテックスは、親水性コロイド膜の失透現象を発生したり、寸度安定性の改良が未だ不十分であった。

【発明の目的】

本発明の目的は親水性コロイド膜の被膜物性特に寸度安定性や失透性がより優れたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【発明の構成】

本発明の目的は、下引きを施した支持体上に少なくとも1層の親水性コロイド膜を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該親水性コロイド膜の少なくとも1層が、ビニルスルホン基又はビニルスルホン基に誘導される基を有するポリマーラテックスを含有するハロゲン化銀写真感光材料によって達成された。

【発明の具体的構成】

本発明において、ビニルスルホン基又はビニルスルホン基が誘導される基を有するポリマーを形成するモノマーの好ましいものとしては、米国特許第 4,161,407号、特開昭 56-142524号記載の一

般式 [I]、特開昭 61-194908号記載の一般式 [I]、及び同 61-128583号記載の一般式 [I] でそれぞれ表されるモノマーが好ましい。

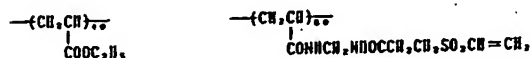
また上記ビニルスルホン基又はビニルスルホン基が誘導される基を有するモノマーと共重合するモノマーとしては、一般にラテックス合成に用いられるものは全て用いることができ、例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン、塩化ビニリデン等が好ましい。

ポリマー中のビニルスルホン基又はビニルスルホン基が誘導される基を有するモノマーの比率は10モル%以上が好ましい。

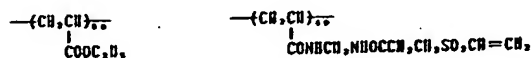
以下に本発明のビニルスルホン基又はビニルスルホン基が誘導される基を有するポリマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

特開昭
63-220239
第2頁

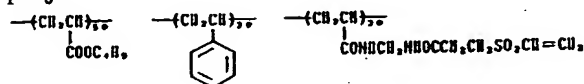
P-1



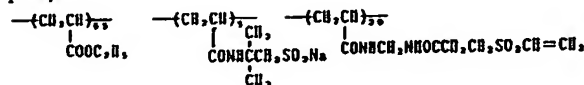
P-2



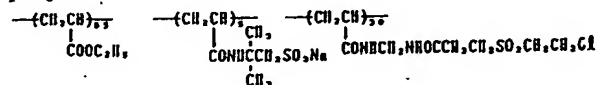
P-3



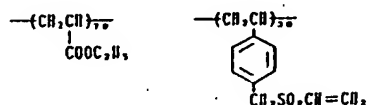
P-4



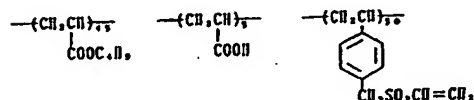
P-5



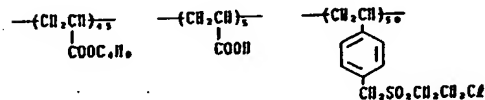
P-6



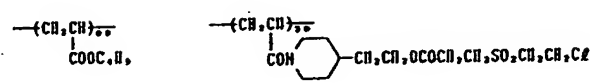
P-7



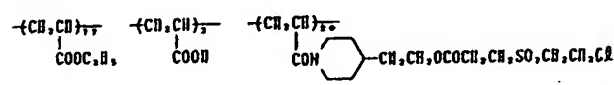
P-8



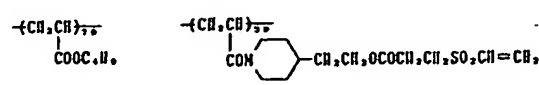
P-9



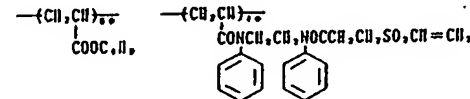
P-10

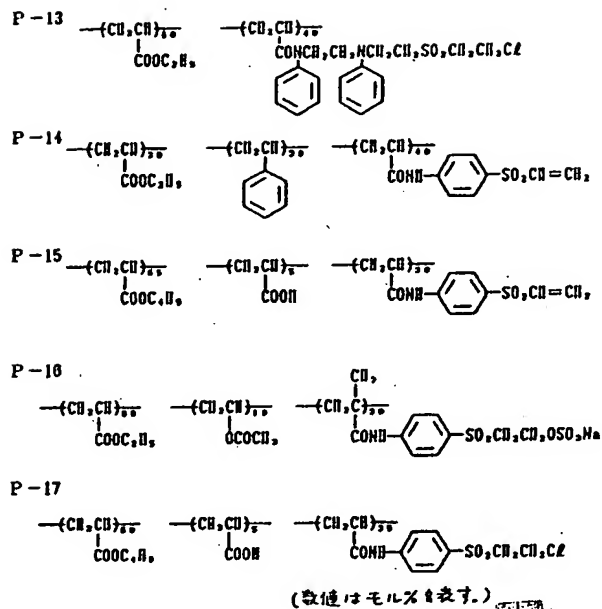


P-11



P-12





以下空白

面活性剤の使用が好ましい。

以下に本発明のポリマーラテックスの製造例を示すが本発明はこれに限定されない。

ラテックスの製造例 1 (P-2) :

1ℓの4つ口フラスコに、攪拌器、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を取り付け、デキストランサルフェイト 4.5g 及び純水 350ml を加えて加熱し、内温を80℃まで加熱する。この間、窒素ガスを導入し、内温が80℃に達した後、さらに、30分窒素ガスを通す。その後、開始剤として、過硫酸アンモニウム 0.45g を水 10ml に溶かした溶液を加え、続けて、重合性不飽和化合物としてエチルアクリレート 40g

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONHCH}_2\text{NHOCCH}_2$
 $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 60g の混合物を滴下ロートにて約1時間かけて滴下する。開始剤添加後5時間後に、冷却し、アンモニア水で pH 8 に調整後、濾過して、ゴミや粗大粒子を除きラテックス液 (P-2) を得た。


ラテックス製造例 2 (P-14)

本発明のポリマーラテックスは、公知の溶液重合法または塊状重合法で得たポリマーを再分散する方法や、乳化重合法により容易に製造することができる。重合法として好ましくは乳化重合法である。

乳化重合法においては、反応温度が好ましくは 20 ~ 180℃、より好ましくは 40 ~ 100℃で、水と、水に対して 10 ~ 50 重量% のモノマー化合物と、モノマー化合物に対して 0.05 ~ 5 重量% の重合開始剤と 0.1 ~ 20 重量% の乳化剤を用いて行なわれる。この際、目的に応じて重合開始剤、濃度、反応温度、反応時間等を幅広く、かつ任意に変更できる。合成の際に乳化剤を使用しなくてもよいが、得られるポリマーラテックスの経時安定性、親水性コロイドとの相溶性等からこれを用いることが好ましい。

ポリマーラテックスの重合に用いられる乳化剤としては、アニオン性、カチオン性、両性、ノニオン性の界面活性剤の他、水溶性ポリマー等を挙げることができるが、アニオン性、ノニオン性界

300ml の4つ口フラスコに攪拌器、温度計、窒素導入管、還流冷却器を取り付け、ジオキサン 90ml を加え、窒素ガスを導入して、内温を70℃まで加熱し、さらに30分窒素ガスを通す、窒素ガスの供給を止めエチルアクリレート 30g とスチレン 30g

$\text{CH}_2=\text{CHCONH-}$  $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$
 70g を加え、さらにジオキサン 10ml にアソビスイソプロチロニトリル 0.3g をとかした液を加え、70℃で12時間重合を行った。

水酸化ナトリウム 15g を溶解した水 240ml とエタノール 120ml の混合溶媒を0℃に冷却し、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 4.0g をとかし、これに前述の重合液を0℃に冷却して添加し、激しく攪拌し、その後冷却し、ラテックス液 (P-14) を得た。

本発明のポリマーラテックスは、ハロゲン化銀写真感光材料の親水性コロイドを用いるあらゆる写真構成層、例えばハロゲン化銀乳剤層、中間層、保護層、ハレーション防止層、バックコート層等

に用いることができる。

本発明のポリマーラテックスの使用量は、該ポリマーラテックスを含有する写真構成膜のバインダー総量の80重量%以下が好ましく、より好ましくは50重量%～50重量%である。また本発明のポリマーラテックスは親水性コロイドと組み合わせさせて用いることが好ましい。さらにまた本発明のポリマーラテックスはこれを単独で用いても、あるいは二種以上混合して用いてもよい。

本発明に用いられる親水性コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、それ以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか酸処理ゼラチン、Bull. Soc. Sci. Phot. Japan, No. 16, 30頁(1968)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、又ゼラチン加水分解や酵素分解物を用いることもできる。ゼラチ

タものを用いることができる。ことに、ゼラチンとある程度相容性のあるポリマー、例えばアクリル酸、アクリルアミド、メタアクリルアミド、ヒドロキシアルキルメタアクリレート等の重合体とのグラフトポリマーが好ましい。これらの例は、米国特許第2,763,625号、同第2,831,767号、同第2,956,884号などに記載されている。

代表的な合成親水性高分子物質は、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体等であり、例えば西独特許出願(OLS) 2,312,708号、米国特許第3,620,751号、同第3,879,205号、特公昭43-7561号に記載のものである。

親水性コロイド層としてのハロゲン化銀乳剤層には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、および塩化銀等の任意のものを用いることができる。

ン誘導体としては、ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアネート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレンオキシド類、エポキシ化合物類等種々の化合物を反応させて得られるものが用いられる。その具体例は米国特許第2,614,928号、同第3,132,945号、同第3,186,846号、同第3,312,553号、英国特許第861,414号、同第1,033,189号、同第1,005,784号、特公昭42-26845号などに記載されている。

たん白質としては、アルブミン、カゼイン等、セルロース誘導体としてはヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースの硫酸エステル等、また糖誘導体としてはアルギン酸ソーダ、でん粉誘導体が好ましい。

前記ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマーとしてはゼラチンにアクリル酸、メタアクリル酸、それらのエステル、アミドなどの誘導体、アクリロニトリル、スチレンなどの如きビニル系モノマーの単一(ホモ)または共重合体をグラフトさせ

ハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去するのが好ましいが、これらを含ませたままでよい。該塩類を除去する場合には、リサーチ・ディスクローチャー(Research Disclosure) 17643号記載の方法に基づいて行うことができる。

ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤層を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができる。即ち、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増感法などを単独で又は組み合わせて用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。増感色素は単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせ用いてもよい。増感色素とともにそれ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色

増感剤を乳剤中に含有させてもよい。

ハロゲン化銀写真感光材料には、前述した添加剤以外にマット剤、安定剤、現像促進剤、硬膜剤、界面活性剤、汚染防止剤、潤滑剤、紫外線吸収剤、ホルマリンスカベンジャー、カラーカプラー、帯電防止剤、その他写真感光材料に有用な各種の添加剤を用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる支持体としては、 α -オレフィンポリマー（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ブテン共重合体）等をラミネートした紙、合成紙等の可撓性反射支持体、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド等の半合成又は合成高分子からなるフィルムや、これらのフィルムに反射層を設けた可撓性支持体、ガラス、金属、陶器などが含まれる。

本発明に用いられる下引層としては、コロナ放電、火焰処理等を支持体上に施した後に塗布された樹脂層が好ましい。塗布形態としては、例えば

スチレン-マレイン酸共重合体等を溶剤に溶解し、そのまま塗布乾燥したもの、あるいはラテックス等の水性分散物として塗布、乾燥したもの等がいづれも好ましく用いられる。

下引層の上に塗布する乳剤層によっては、これら下引層の上にさらに親水性コロイドの上層を設けてもよい。

トリアセチルセルロースフィルムは溶剤塗布が、ポリエステルフィルムはラテックスによる下引きが好ましい。

下引層に用いられる樹脂としては、特公昭58-58655号、同58-58656号、同58-58658号、同58-58659号、特開昭59-18945号、同59-19941号、特公昭57-970号等に記載のポリマーが好ましい。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真感光材料としては、撮影用白黒感光材料、X-レイ用白黒感光材料、印刷用感光材料等の白黒感光材料、カラーリバーサルフィルム、カラーネガフィルム、カラーボツフィルム等の多層カラー感光材料等を挙げることができる。

【実施例】

以下に本発明の好ましい実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

以下の実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中の添加量は特に記載のない限り1 μ 当りのものを示す。また、ハロゲン化銀とコロイド銀は銀に換算して示した。

実施例1

スチレン-マレイン酸共重合体で下引きしたトリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成して、多層カラー写真感光材料試料を作製した。

第1層：ハレーション防止層（HC-1）

黒色コロイド銀を含むゼラチン層。

ゼラチン 2.2g / μ

第2層：中間層（IL）

2,5-ジ-*t*-オクチルハイドロキノンの乳分化分散物を含むゼラチン層。

ゼラチン 1.2g / μ

第3層：低感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層

(RL-1)

平均粒径(\bar{r}) 0.30 μ m、AgI 6モル%を含むAgBrIからなる

単分散乳剤（乳剤I）……

銀塗布量 1.8g / μ

増感色素I……

銀1モルに対して 6×10^{-5} モル

増感色素II……

銀1モルに対して 1.0×10^{-5} モル

シアンカプラー（C-1）……

銀1モルに対して 0.06モル

カラードシアンカプラー（CC-1）……

銀1モルに対して 0.003モル

DIR化合物（D-1）……

銀1モルに対して 0.0015モル

DIR化合物（D-2）……

銀1モルに対して 0.002モル

ゼラチン 1.4g / μ

第4層：高感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層

(RH-1)

平均粒径 (\bar{r}) $0.54 \mu\text{m}$ 、Ag I 7.0モル%
を含むAg Br Iからなる

単分散乳剤 (乳剤II) ……

銀塗布量 $1.3g / \text{m}^2$

増感色素I ……

銀1モルに対して 3×10^{-5} モル

増感色素II ……

銀1モルに対して 1.0×10^{-5} モル

シアンカプラー (C-1) ……

銀1モルに対して 0.02 モル

カラードシアンカプラー (CC-1) ……

銀1モルに対して 0.0015 モル

D I R 化合物 (D-2) ……

銀1モルに対して 0.001モル

ゼラチン $1.0g / \text{m}^2$

第5層：中間層 (I. L.)

第2層と同じ、ゼラチン層。

ゼラチン $1.0g / \text{m}^2$

第6層：低感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層

(GL-1)

銀1モルに対して 1.0×10^{-5} モル

マゼンタカプラー (M-1) ……

銀1モルに対して 0.020モル

カラードマゼンタカプラー (CM-1) ……

銀1モルに対して 0.002モル

D I R 化合物 (D-3) ……

銀1モルに対して 0.0010 モル

ゼラチン $1.8g / \text{m}^2$

第8層：イエローフィルター層 (YC-1)

黄色コロイド銀と2, 5-ジ-*n*-オクチルハ
イドロキノンの乳化分散物とを含むゼラチン層。

ゼラチン $1.5g / \text{m}^2$

第9層：低感度青感性ハロゲン化銀乳剤層

(BL-1)

平均粒径 $0.48 \mu\text{m}$ 、Ag I 6モル%を含む

Ag Br I からなる

単分散乳剤 (乳剤III) ……

銀塗布量 $0.9g / \text{m}^2$

増感色素V ……

銀1モルに対して 1.3×10^{-5} モル

乳剤-I …… 塗布銀量 $1.5g / \text{m}^2$

増感色素II ……

銀1モルに対して 2.5×10^{-5} モル

増感色素IV ……

銀1モルに対して 1.2×10^{-5} モル

マゼンタカプラー (M-1) ……

銀1モルに対して 0.050モル

カラードマゼンタカプラー (CM-1) ……

銀1モルに対して 0.009モル

D I R 化合物 (D-1) ……

銀1モルに対して 0.0010 モル

D I R 化合物 (D-3) ……

銀1モルに対して 0.0030 モル

ゼラチン $2.0g / \text{m}^2$

第7層：高感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層

(GH-1)

乳剤-II …… 塗布銀量 $1.4g / \text{m}^2$

増感色素II ……

銀1モルに対して 1.5×10^{-5} モル

増感色素IV ……

イエローカプラー (Y-1) ……

銀1モルに対して 0.29 モル

ゼラチン $1.9g / \text{m}^2$

第10層：高感度青感性乳剤層 (BH-1)

平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ 、Ag I 15モル%を含む

Ag Br I からなる

単分散乳剤 (乳剤IV) ……

銀塗布量 $0.5g / \text{m}^2$

増感色素V ……

銀1モルに対して 1.0×10^{-5} モル

イエローカプラー (Y-1) ……

銀1モルに対して 0.08 モル

D I R 化合物 (D-2) ……

銀1モルに対して 0.0015 モル

ゼラチン $1.6g / \text{m}^2$

第11層：第1保護層 (Pro-1)

灰臭化銀 (Ag I 1モル% 平均粒径 $0.07 \mu\text{m}$)

銀塗布量 $0.5g / \text{m}^2$

紫外線吸収剤UV-1、UV-2を含むゼラチ
ン層。

ゼラチン 1.2g / ㎡

第12層：第2保護層 (Pro-2)

エチルメタクリレート：メチルメタクリレート：

メタクリル酸の共重合体粒子 (平均粒径 2.5μ)

ポリメチルメタクリレート粒子 (直径 1.5μm) 及

びホルマリンスカベンジャー (HS-1) を含む

ゼラチン層。

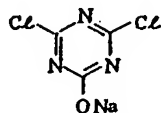
ポリオルガノシロキサン 2.0g / ㎡

C₆F₁₇SO₃Na 5.0g / ㎡

ゼラチン 1.2g / ㎡

尚各層には上記組成物の他に、高沸点有機溶剤、
界面活性剤を添加した。硬膜剤は保護層に添加することにより拡散して
全ゼラチン層を硬膜するため、第2保護層に添加
した。

硬膜剤

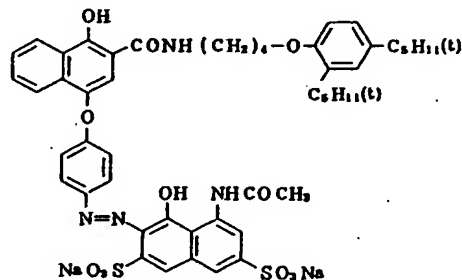
及び CH₂=CHSO₂CH₂SO₂CH=CH₂スルホプロビル) - 4, 5 - ペン
ゾ - 5' - メトキシチアシアニンを各々 3.0 × 10⁻³ 当量 / 100gゼラチン。試料の各層に含まれる化合物は下記の通りであ
る。増感色素 I：アンヒドロ 5, 5' - ジクロロ -
9 - エチル - 3, 3' - ジ - (3
- スルホプロビル) チアカルボシ
アニンヒドロキシド増感色素 II：アンヒドロ 9 - エチル - 3, 3' -
ジ - (3 - スルホプロビル) -
4, 5, 4', 5' - ジベンゾチ
アカルボシアニンヒドロキシド増感色素 III：アンヒドロ 5, 5' - ジフェニル
- 9 - エチル - 3, 3' - ジ -
(3 - スルホプロビル) オキサリ
カルボシアニンヒドロキシド増感色素 IV：アンヒドロ 9 - エチル - 3, 3' -
ジ - (3 - スルホプロビル) -
5, 6, 5', 6' - ジベンゾオ
キサカルボシアニンヒドロキシド

増感色素 V：アンヒドロ 3, 3' - ジ - (3 -

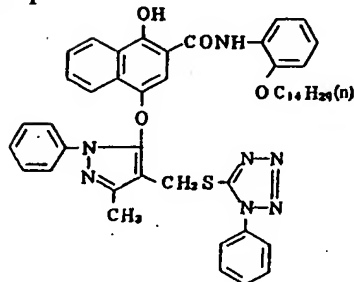
C-1



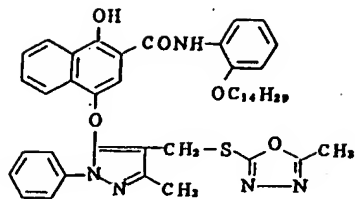
CC-1



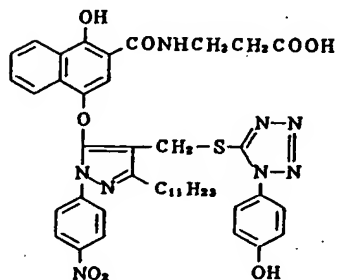
D-1



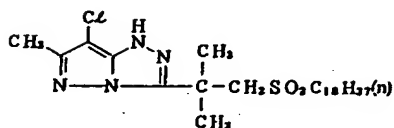
D-2



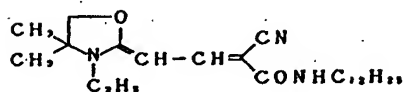
D-3



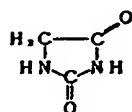
M-1



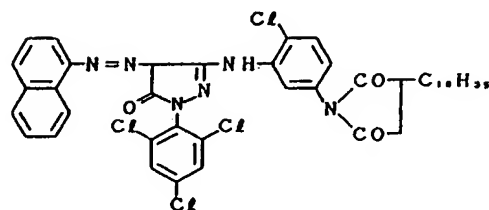
UV-2



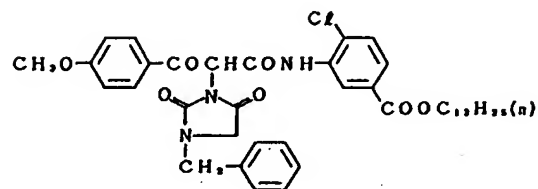
HS-1



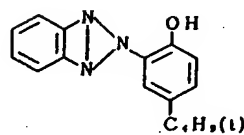
CM-1



Y-1



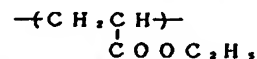
UV-1



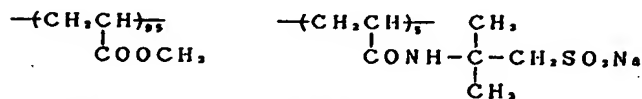
この試料をコントロール試料とし、各層のゼラチンの30重量%を本発明のラテックス及び比較用ラテックスとおき代えた他はコントロール試料と同じにして、本発明の試料及び比較試料を作製した。

比較用ラテックス

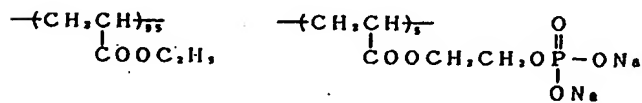
A 特公昭45-5331号記載のポリマーラテックス



B 特開昭51-130217号記載のポリマーラテックス



C 特開昭61-238539号記載のポリマーラテックス



以下省略

以下省略

作成した各試料を白色光を用いてウェッジ露光したのち、下記現像処理及び評価を行った。

結果を表-1に示す。

処理工程(38℃)

発色現像	3分15秒
漂 白	6分30秒
水 洗	3分15秒
定 着	6分30秒
水 洗	3分15秒
安 定 化	1分30秒
乾 燥	

各処理工程において使用した処理液組成は下記の通りである。

〔発色現像液〕

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-アニリン・硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン・1/2 硫酸塩	2.0 g
無水炭酸カリウム	37.5 g

〔安定液〕

ホルマリン(37%水溶液)	1.5ml
コニダックス(小西六写真工業社製)	7.5ml

水を加えて1ℓとする。

〔寸度変化率〕

現像処理に伴う寸度安定性は、ピンゲージを用いて測定した。長さ200mmの露光した試料の処理前の寸法をXmm、現像処理後の寸法をYmmとし、寸度変化率は、次式のように求められる。

$$\text{寸度変化(\%)} = ((Y - X) / 200) \times 100$$

当業界では、寸度変化率が±0.008%以下ならば実用上、問題ないとされている。

〔失透性〕

現像処理水洗後のフィルムの透明度の低下が全くないものをA、極く僅かに乳白色になるものをB、わずかに乳白色になるものをCとして、目視により判断した。

以下余白

臭化ナトリウム	1.3 g
ニトリロトリ酢酸・3ナトリウム塩	
(1水塩)	2.5 g
水酸化カリウム	1.0 g

水を加えて1ℓとする。

〔漂白液〕

エチレンジアミンテトラ四酢酸鉄	
アンモニウム塩	100 g
エチレンジアミンテトラ四酢酸2	
アンモニウム塩	10.0 g
臭化アンモニウム	150.0 g
水酢酸	10.0ml

水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いてpH=6.0に調整する。

〔定着液〕

チオ硫酸アンモニウム	175.0 g
無水亜硫酸ナトリウム	8.5 g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.3 g

水を加えて1ℓとし、酢酸を用いてpH=6.0に調整する。

表-1

試料No.	ラテックス	寸度安定性	失透性	備考
1	P-2	0.005	A	本発明
2	P-4	0.004	A	本発明
3	P-6	0.004	A	本発明
4	P-7	0.004	A	本発明
5	P-8	0.004	A	本発明
6	P-10	0.004	A	本発明
7	P-11	0.004	A	本発明
8	P-14	0.004	A	本発明
9	P-15	0.004	A	本発明
10	P-16	0.004	A	本発明
11	A	0.008	C	比較
12	B	0.008	C	比較
13	C	0.010	A	比較
14	-	0.0205	A	コントロール

表-1の結果から明らかなように、本発明のポリマーラテックスを含有する試料1~10は、そのいずれもが寸度安定性及び失透性において優れており、被膜物性の良いハロゲン化銀写真感光材料であることが判る。

実施例2

アチルアクリレート-ヒドロキシエチルアクリレート-スチレンポリマーラテックスの下引きを施したポリエチンテレフタレート支持体の両面に下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成して、X線用感光材料試料(コントロール)を得た。

ハロゲン化銀以外の添加剤は特に記載のない限りハロゲン化銀1モル当りの量を示した。

第1層 クロスオーバーカット層

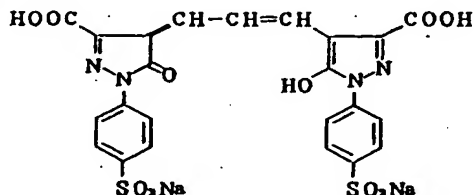
染料(I)	3 mg/㎡
ゼラチン	0.2 g/㎡

第2層 乳剤層

平均粒径 1.2 μ 、AgI 1.5モル%を含むAgBrIからなる乳剤

全ゼラチン層を硬膜するため、保護層に添加した。

染料(I)



コントロール試料の各層のゼラチンの40重量%を本発明のラテックス及び比較用ラテックスとおき代えたものはコントロール試料と同じにして本発明の試料及び比較試料を作製した。

このようにして得た試料を下記現像処理した後、実施例1と同様にして測定した。

結果を表-2に示す。

〔処理工程〕

現像	30℃	45秒
定着	25℃	35秒
水洗	15℃	35秒
乾燥	45℃	20秒

〔現像液〕

塗布銀量……4 g/㎡

4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン

1.2 g

ジエチレングリコール 11.0 g

バラニトロフェニルトリフェニル

フォスファイドクロライド 0.2 g

ゼラチン 2.0 g/㎡

第3層 保護層

ジエチルヘキシルサクシネートスルホン

酸ソーダ 0.015 g/㎡

グリオキザール 0.02 g/㎡

ムココロール酸 0.015 g/㎡

C₆F₁₇SO₃Na 5 mg/㎡

ポリメチルメタクリレートの粒子

(平均粒径3~4 μ) 50 mg/㎡

ポリオキシエチレンノニルフェニルエー

テル 10 mg/㎡

ゼラチン 1.0 g/㎡

硬膜剤は保護層に添加することにより拡散して

フェニドン 0.4 g

メトール 5 g

ハイドロキノ 1 g

無水亜硫酸ナトリウム 60 g

含水炭酸ナトリウム 54 g

5-ニトロイミダゾール 100 mg

臭化カリウム 2.5 g

水を加えて1000mlとしpH10.20とする。

〔定着液〕

(パートA)

チオ硫酸アンモニウム 170 g

亜硫酸ナトリウム 15 g

ホウ酸 6.5 g

水酢酸 12 ml

クエン酸ナトリウム(2水塩) 2.5 g

水を加えて275mlに仕上げる。

(パートB)

硫酸アルミニウム 15 g

98%硫酸 2.5 g

水を加えて40mlに仕上げる。

使用時はパート A : 275 ml、パート B : 40 ml
に水を加えて 1 l とする。



表-2

試料No.	ラテックス	寸度安定性	失透性	備考
15	P-2	0.007	A	本発明
16	P-4	0.007	A	本発明
17	P-6	0.007	A	本発明
18	P-7	0.008	A	本発明
19	P-8	0.008	A	本発明
20	P-10	0.008	A	本発明
21	P-12	0.008	A	本発明
22	P-16	0.007	A	本発明
23	P-17	0.007	A	本発明
24	P-11	0.008	A	本発明
25	A	0.011	C	比較
26	B	0.011	C	比較
27	C	0.013	A	比較
28	-	0.0310	A	コントロール

表-2の結果から明らかなように、本発明のポリマーラテックスを含有する試料 15 ~ 24 は、そのいずれもが寸度安定性及び失透性において優れており、被膜物性の良いハロゲン化銀写真感光材料であることが判る。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

